

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. Oktober 2005 (13.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/095710 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **D21H 21/16**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2005/000577

(22) Internationales Anmeldedatum:  
31. März 2005 (31.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 016 590.4 31. März 2004 (31.03.2004) DE  
10 2004 019 734.2 20. April 2004 (20.04.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **DRESDEN PAPIER GMBH** [DE/DE]; Pirnaer Strasse 31-33, 01809 Heidenau (DE). **KURARAY SPECIALITIES EUROPE GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 60, 65926 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ULLMANN, Bernd** [DE/DE]; Wiesenweg 10, 08324 Bockau (DE). **CLAUSSEN, Thomas** [DE/DE]; Am Krähenort 24, 44532 Lünen (DE). **FUSS, Robert** [—/DE]; Platanenweg 32, 65835 Liederbach (DE). **WEILBACHER, Richard** [—/DE]; Händelstrasse 12, 65439 Flörsheim (DE).

(74) Anwalt: **ADLER, Peter**; Patentanwälte Lippert, Stachow & Partner, Krenkelstrasse 3, 01309 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PAPERS PROVIDING GREAT FAT AND OIL PENETRATION RESISTANCE, AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: PAPIERE MIT HOHEM DURCHDRINGUNGSWIDERSTAND GEGEN FETTE UND ÖLE UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: Different papers known in prior art develop only moderate resistance to fats or contain fluorocarbon compounds or chromium complexes in the mass or in an impregnating liquor in order to develop great fat and oil penetration resistance. Said fluoride or chromium compounds represent substances that are known to be or at least seriously suspected of being unhealthy. Hence, the aim of the invention is to create a paper that is free from unhealthy components while being provided with great fat and oil penetration resistance, being easy to print, and being recyclable. Said aim is achieved by obtaining great fat and oil penetration resistance by using a paper that is made of thoroughly ground fiber materials and is glued with alkenyl succinic anhydride in the mass during impregnation inside or outside the papermaking machine with an impregnating liquor containing polyvinyl alcohols, ethylene-vinyl alcohol copolymers, polyvinyl butyrals, carboxymethylcellulose, gelatin, alginates, galactoglucomannans, and/or starch derivatives, polyvinyl alcohol and gelatine being preferred.

(57) Zusammenfassung: Der Stand der Technik kennt verschiedene Papiere, die entweder nur mäßige Fettdichte entwickeln oder aber Fluorcarbonverbindungen bzw. Chromkomplexe, eingesetzt in der Masse oder auch in einer Imprägnierflotte, enthalten und damit einen hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle entwickeln. Diese Fluorverbindungen oder Chromverbindungen sind entweder bekannte gesundheitsschädliche Substanzen oder stehen mindestens in begründetem Verdacht, gesundheitsschädlich zu sein. Es besteht daher ein Bedürfnis nach einem Papier, das frei von gesundheitsschädlichen Bestandteilen ist und gleichwohl einen hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle aufweist, das gut bedruckbar ist und sich recyceln lässt. Zur Lösung des Problems wird vorgeschlagen, unter Verwendung eines in der Masse mit Alkenylbernsteinsäureanhydrid geleimten Papiers aus hochausgemahlene Faserstoffen im Zuge einer Imprägnierung innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine mit einer Imprägnierflotte, die Polyvinylalkohole, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere, Polyvinylbutyrale, Carboxymethylcellulose, Gelatine, Alginate, Galactomannane und/oder Stärkederivate enthält, wobei Polyvinylalkohol und Gelatine bevorzugt sind, ebenfalls einen hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle zu erzeugen.

WO 2005/095710 A1



— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

5

10      **Papiere mit hohem Durchdringungswiderstand gegen Fette und**  
         **Öle und Verfahren zu deren Herstellung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
imprägnierten Papieren innerhalb oder außerhalb der  
15 Papiermaschine, nach welchem den Papieren ein hoher  
Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle verliehen wird.

Bekannt sind verschiedene Verfahren, welche geeignet sind,  
Papieren einen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle zu  
20 verleihen. Dabei handelt es sich um Verfahren, die sowohl  
innerhalb der Papiermaschine als auch außerhalb der  
Papiermaschine Anwendung finden. Der Durchdringungswiderstand  
gegen Fette und Öle kann bei den bekannten Verfahren  
unterschiedliche qualitative Abstufungen erreichen, welche nach  
25 allgemein anerkannten und standardisierten Prüfverfahren  
prüfbar sind.

Bekannt ist ein Verfahren, nach welchem eine Papierbahn, die  
aus Zellstofffasern besteht, durch eine heiße, wässrige  
30 Zinkchloridlösung oder durch ein Schwefelsäurebad geführt wird  
und dabei durch partielle Hydrolyse der Zellstoffe eine hohe  
Fettdichte erzielt wird. Ein nach diesem Verfahren mit einem  
hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle  
ausgerüstetes Papier ist nicht mehr recycelbar.

35

Bekannt sind weiterhin Verfahren, bei denen zur Erzeugung eines hohen Durchdringungswiderstandes gegen Fette und Öle Chromsalze der Fettsäuren verwendet werden. Nach diesen Verfahren behandelte Papiere enthalten Chrom als Schwermetall und gelten  
5 somit als gesundheitsschädlich, sofern damit Nahrungsmittel verpackt werden.

Bekannt sind auch Verfahren, nach welchen Papiere innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine mit Imprägniermedien  
10 imprägniert werden, die zur Erzeugung des gewollten Durchdringungswiderstandes gegen Fette und Öle organische Fluorverbindungen verwenden. Diese organischen Fluorverbindungen werden dabei nur mit Wasser verdünnt, oder in Kombination mit Lösungen von Bindemitteln und/oder Dispersionen  
15 von synthetischen Polymeren in das Papier eingebracht. Der mit den organischen Fluorverbindungen erreichbare Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle ist hoch, gemessen nach allgemein anerkannten und standardisierten Prüfverfahren, jedoch migrieren die organischen Fluorverbindungen in das  
20 Verpackungsgut.

Handelt es sich bei diesem Verpackungsgut um ein Nahrungsmittel oder ein Tierfutter, gelangen diese organischen Fluorverbindungen in die Nahrungskette. Da sie jedoch weder vom  
25 menschlichen oder vom tierischen Stoffwechsel abgebaut werden, verbleiben sie im Körper. Dabei stehen sie in Verdacht, menschliches und tierisches biologisches Erbgut zu schädigen. Außerdem werden diese Papiere wegen ihrer Verwendung zur Verpackung von trockenen oder feuchten, fettenden Nahrungs-  
30 mitteln regelmäßig nassfest ausgerüstet und hierfür werden Epichlorhydrinharze verwendet, welche die gesundheits-schädlichen Substanzen Monochlorpropandiol (MCPD) und Dichlorpropanol (DCP) enthalten.

35 Bekannt sind weiterhin Verfahren, nach denen die Papierbahn innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine mit Lösungen von

nativen und/oder synthetischen Polymeren, Paraffinen und Wachsen imprägniert werden. Dabei handelt es sich um Lösungen von Stärken und Stärkederivaten und/oder Galaktomannanen und/oder Polyvinylalkoholen und/oder Carboxymethylcellulosen und/oder Lösungen von anderen synthetischen Polymeren außer  
5 Polyvinylalkoholen, beispielsweise anionischen Polyacrylamiden.

Ein nach einem solchen Verfahren hergestelltes Papier verfügt nur über eine niedrige Fettdichte, geprüft nach allgemein  
10 anerkannten und standardisierten Prüfverfahren.

Bekannt sind ebenfalls noch Verfahren, nach denen das Papier innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine mit wässrigen Dispersionen von Paraffinen und/oder Wachsen imprägniert wird und damit die Fettdichte erzeugt wird. Die so behandelten  
15 Papiere sind nicht mehr recycelbar, sofern so große Mengen Verwendung finden, dass eine Fett- und Ölbarriere erreicht wird.

Bekannt sind weiterhin Verfahren, nach denen das Papier innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine in der Oberfläche versiegelt wird. Hier wird der hohe Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle auf dem Wege der zwingend notwendigen geschlossenen Filmbildung erzielt. Als Mittel hierzu werden  
20 Polymerdispersionen und/oder Wachsdispersionen und/oder Paraffindispersionen verwendet. Papiere die nach diesen Verfahren hergestellt werden, sind nicht mehr recycelbar. Wird eine Kombination aus Polyolefindispersionen und Wachsdispersionen bzw. Paraffindispersionen verwendet, leidet  
25 mit zunehmendem Anteil der Wachs- bzw. Paraffindispersionen auch die Bedruckbarkeit des Papiers.

Bekannt sind weiterhin Verfahren, nach welchen mit Schmelzen von Polymeren und/oder Wachsen und/oder Hotmelts und/oder Paraffinen Papieren auf dem Weg der Extrusionsbeschichtung hohe  
35 Durchdringungswiderstände gegen Fette und Öle verliehen werden.

Diese Extrusionsbeschichtung ist nur außerhalb der Papiermaschine möglich. Nach diesen Verfahren hergestellte Papiere sind nicht mehr recycelbar.

5 Bekannt sind außerdem Verfahren, nach denen für die Erzeugung des Durchdringungswiderstandes gegen Fette und Öle hydrierte Fettsäuren verwendet werden. Die Patentschrift DE 41 33 716 C1 beschreibt ein solches Verfahren. Demnach erfolgt die Beschichtung aus der Schmelze der hydrierten Fettsäure heraus  
10 auf einer separaten Beschichtungsanlage außerhalb der Papiermaschine. Auf diese Weise hergestellte Papiere sind nicht mehr bedruckbar.

Bekannt sind schließlich noch Verfahren, Papieren durch eine  
15 besonders hohe Ausmahlung ihrer Faserstoffe auf dem Wege der mechanischen Pergamentierung eine kurzzeitig wirksame Barriere gegen Fette und Öle zu verleihen.

Die EP 1 170 418 A1 beschreibt eine Beschichtung für  
20 fettbeständiges Papier mit einer speziellen hydrophob modifizierten Stärke.

Die Erfindung hat sich zum Ziel gestellt, einem Papier auf dem Wege einer neuartigen Gestaltung der chemischen Technologie  
25 einen hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle zu verleihen, es dabei recycelbar bleibt, bedruckbar bleibt und keine gesundheitsschädlichen Substanzen, wie Schwermetalle, Fluorcarbonverbindungen, Monochlorpropandiol, Dichlorpropanol oder Formaldehyd rezepturbedingt enthält.

30

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Papier bereitzustellen, welches über einen hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle verfügt, das sich gut recyceln lässt gut bedruckbar und frei von den oben erwähnten  
35 schädlichen Stoffen ist, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Papiers anzugeben.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Papier nach Anspruch 1 und ein Verfahren nach Anspruch 12 gelöst.

5 Der Mahlgrad wird als Schopper-Riegler-Zahl ( $^{\circ}\text{SR}$ ) nach ISO 5267-1 bestimmt. Erfindungsgemäß wird ein Wert von 65 - 90  $^{\circ}\text{SR}$ , insbesondere von 78 - 82  $^{\circ}\text{SR}$  bevorzugt. Es ist auch möglich, geringwertige Papiere (Karton) mit einem Mahlgrad von 15 - 65  $^{\circ}\text{SR}$ , insbesondere 30 bis 65  $^{\circ}\text{SR}$  einzusetzen.

10

Zur Masseleimung können die in der Papierindustrie üblichen Leimsysteme wie Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA), Alkyl-Keten-Dimere (AKD) oder Harzleime (Baumharz) verwendet werden.

15 Das zur Leimung verwendete Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA) ist beispielsweise ein Reaktionsprodukt aus Maleinsäureanhydrid und  $\alpha$ -Olefinen mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen. Erfindungsgemäß wird es bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 0,3 Masse-%, vorzugsweise 0,1 Masse-%, bezogen auf das trockene Papier, eingesetzt. Dazu wird es mit Hilfe eines Schutzkolloids, 20 beispielsweise kationische Stärke, emulgiert. Eine Darstellung dieser sog. ASA-Leimung mit weiteren Zitaten gibt beispielsweise T. Gliese, Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA) als Leimungsmittel, Das Papier 2003, T141-T145.

25

Die Behandlung mit der wässrigen Imprägnierflotte kann sowohl in der Papiermaschine als auch außerhalb derselben erfolgt sein. Neben dem Bindemittelsystem kann die Flotte noch weitere Hilfsstoffe wie Vernetzer, Komplexbildner usw. enthalten.

30

Das Bindemittelsystem besteht aus wasserlöslichen Bindemitteln und ggf. wasserunlöslichen Polymeren. Wasserunlösliche Polymere sind bevorzugt Polyacrylnitrile, Polyacrylate, Polyvinylacetate und Polystyrol-Polyacrylat-Copolymerisate. Ihr Anteil sollte 35 nicht so groß sein, daß das Papier nicht mehr recycelbar ist und beträgt erfindungsgemäß höchstens 20 Masse-%.

Wasserlösliche Bindemittel sind erfindungsgemäß bevorzugt Polyvinylalkohole, carboxylgruppenhaltige Polyvinylalkohole (Vinylalkohol-Carbonsäure-Copolymerisate), Ethylen-Vinylalkohol-Copolymerisate, acetalisierte Ethylen-Vinylalkohol-Copolymerisate, acetalisierte Polyvinylalkohole, Polyvinylbutyrale, Silanolgruppen-haltige, kationisch modifizierte Polyvinylalkohole, acetalisierte Silanolgruppen-haltige, acetalisierte kationisch modifizierte Polyvinylalkohole, acetalisierte carboxylgruppenhaltige Polyvinylalkohole, Gelatine, Galaktomannane, Alginate, Carboxymethylcellulose und Stärken sowie Mischungen aus mehreren aus diesen Stoffklassen ausgewählten Bindemitteln.

Zur Acetalisierung der optional Silanolgruppen-haltigen, carboxylgruppenhaltige Polyvinylalkohole oder kationisch modifizierten Polyvinylalkohole und der Ethylen-Vinylalkohol-Copolymerisate können C1-C10-Alkanale oder substituierte oder unsubstituierte aromatische Aldehyde, jeweils einzeln oder als Gemisch eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Benzaldehyd und/oder Benzaldehydsulfonsäure als Alkalisalz (Natriumsalz).

Besonders bevorzugt umfaßt das Bindemittelsystem Polyvinylalkohol und Gelatine. Dabei wird solche Gelatine bevorzugt, deren wäßrige Lösung mit 0,1 Masse-% bei 24 °C eine Oberflächenspannung von weniger als 42 mN/m hat. Vorteilhaft ist eine Kombination dieser Komponenten mit carboxylgruppenhaltigen Polyvinyl-alkohol und/oder mindestens eine Verbindung der Gruppe Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, acetalisiertes Ethylen-Vinylalkohol-Copolymerisat, acetalisierter Polyvinylalkohol, acetalisierte Silanolgruppen-haltige, acetalisierte kationisch modifizierte Polyvinylalkohole und/oder Polyvinylbutyral.

Ebenfalls bevorzugt ist der Polyvinylalkoholanteil des



Bindemittelsystems durch ein Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen Polyvinylalkoholen realisiert, von denen mindestens einer eine Viskosität von weniger, der andere bzw. die anderen eine von mehr als 35 mPa.s aufweist. Unter  
5 Viskosität von Polyvinylalkohol wird in dieser Anmeldung die nach DIN 53015 an einer wässrigen Lösung mit 4 Masse-% bei 20 °C gemessene Viskosität verstanden.

Bevorzugt enthält die Imprägnierflotte zur Herstellung des  
10 erfindungsgemäßen Papierbogens ein Vernetzungsmittel, besonders bevorzugt Glyoxal in einer Konzentration von 2 bis 15 Masseprozent, bezogen auf die Gesamtmenge von Bindemittel und Vernetzer.

15 Die Konzentration der Imprägnierflotte liegt vorteilhaft zwischen 2 und 15, bevorzugt zwischen 5 und 7,5 Masseprozent Trockensubstanz.

Das Auftragsgewicht der Imprägnierflotte, berechnet als  
20 Trockensubstanz, liegt vorteilhaft zwischen 0,3 und 1,5 g/m<sup>2</sup> je Seite.

Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Papierbogens umfasst die Herstellung eines Rohpapiers aus  
25 Zellstoff, Holzstoff oder recycliertem Altpapier mit den vorgenannten Mahlgraden, die Leimung dieses Papiers in der Masse, insbesondere mit Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA), und die Imprägnierung des geleimten Rohpapiers mit einer Imprägnierflotte, die ein Bindemittelsystem aus 80 bis 100  
30 Masseteilen wasserlöslichen Bindemitteln und 20 bis 0 Masseteilen wasserunlöslicher Polymere in Dispersion enthält.

Die Imprägnierung kann sowohl in der Papiermaschine als auch außerhalb derselben erfolgen. Übliche Vorrichtungen, z. B.  
35 Leimpresen, Filmpresen etc. können hierzu verwendet werden.

Vorzugsweise wird das Rohpapier vor der Imprägnierung auf einen Trockengehalt von 95 bis 99 % getrocknet. Nach der Imprägnierung schließt sich ebenfalls ein Trocknungsvorgang auf die gewünschte Endfeuchte an.

5

Neun bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Imprägnierflotte sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die dafür brauchbaren wasserlöslichen Bindemittel sind wie folgt charakterisiert:

10

Polyvinylalkohol (PVA) durch die nach DIN 53015 an einer wässrigen Lösung mit 4 Masse-% bei 20 °C bestimmte Viskosität (in mPa.s) und den Hydrolysegrad, ausgedrückt in % an hydrolysierten Vinylacetatgruppen. Geeignete Produkte werden  
15 beispielsweise unter den Marken Mowiol und Poval von Kuraray Specialties Europe vertrieben.

20

Carboxylgruppenhaltiger Polyvinylalkohol (PVA-C) ebenfalls durch Viskosität und Hydrolysegrad wie oben. Geeignete Produkte  
sind die Typen KL-318 und KL-506 von Kuraray Specialties Europe.

25

Kationisch modifizierter Polyvinylalkohol (PVA-K) ebenfalls durch Viskosität und Hydrolysegrad wie oben. Geeignete Produkte  
sind die Typen CM-318, C-118 und C-506 von Kuraray Specialties Europe.

30

Silanolgruppen-haltige Polyvinylalkohol (PVA-R) ebenfalls durch Viskosität und Hydrolysegrad wie oben. Geeignete Produkte sind  
z.B. der Typ R-1130 von Kuraray Specialties Europe.

35

Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (PEVA) ebenfalls durch Viskosität und Hydrolysegrad. Geeignete Produkte werden unter der Marke Exceval von Kuraray Specialties Europe vertrieben  
beispielsweise der Typ HR-3010. PEVA kann durch Copolymerisation von Vinylacetat und Ethylen sowie nachfolgende

Hydrolyse der Vinylacetat- zu Vinylalkoholeinheiten hergestellt werden.

Acetalisierte Polyvinylalkohole wie Polyvinylbutyral (PVB) ebenfalls gekennzeichnet durch Viskosität, Hydrolysegrad und Acetalisierungsgrad. Zur Wahrung der Wasserlöslichkeit beträgt der Acetalisierungsgrad dabei höchstens 30 Mol%.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren acetalisierten Polyvinylalkohole wie Polyvinylbutyral werden durch Acetalisierung eines durch Hydrolyse hergestellten Polyvinylacetats gewonnen. Als Polyvinylacetat können Homopolymere des Vinylacetat als auch Copolymere von Olefinen wie Ethylen, Propylen oder weiteren V-Olefinen mit Vinylacetat eingesetzt werden. Die nach Hydrolyse erhaltenen Polymere enthalten 0 bis 15 Mol% Olefineinheiten, 50 bis 99,9 Mol%, bevorzugt 75 bis 99,9 Mol%, besonders bevorzugt 85 bis 99,9 Mol% Vinylalkoholeinheiten und 0,1 bis 50 Mol%, bevorzugt 0,1 bis 25 Mol%, besonders bevorzugt 0,1 bis 15 Mol% Vinylacetateinheiten. Die Acetalisierung mit den genannten Aldehyden erfolgt bis zu einem Acetalisierungsgrad von 1 bis 30 Mol%, bevorzugt 1 bis 20 Mol%. Analog können die beschriebenen Silanolgruppen-haltigen, Carboxylgruppen-haltigen und kationisch modifizierten Polyvinylalkohole acetalisiert werden.

Gelatine durch ihre Oberflächenspannung in mN/m, gemessen an einer wässrigen Lösung mit 0,1 Masse-% bei 24 °C. Geeignete Produkte sind die Typen GELITA Imagel MA (39 mN/m) und GELITA Imagel BP (56 mN/m, Marken der Stoess AG).

Carboxymethylcellulose (CMC) ist in handelsüblicher Form brauchbar.

Alginat kann als Natriumalginat, beispielsweise erhältlich von Kimica Corp., Japan, verwendet werden.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Rezepturen umfassen Masseanteile an der Trockensubstanz der Imprägnierflotte, die außerdem im Wesentlichen nur Wasser enthält. Der Trockengehalt der Flotte kann zwischen 2 und 15 Masse-%, bevorzugt zwischen 5 und 7,5 Masse-% liegen. Neben den geeigneten Mengenbereichen sind für  
5 jeden Bestandteil bevorzugte Werte angegeben.

Die erfindungsgemäßen Impägnierflotten lassen sich durch Lösen der Bestandteile in Wasser bei 90 bis 95 °C, ggf. nach Quellen  
10 von einzelnen der trockenen Bestandteile in kaltem Wasser, herstellen.

Tabelle 1: Bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsformen

Ausführungsform	1	2	3	4	5	6
PVA 6 mPa.s, 98% bevorzugt		14-40 30				
PVA 10 mPa.s, 98% bevorzugt				0-20 11	0-35 15	0-30 8
PVA 15 mPa.s, 79% bevorzugt	5-10 7		0-15 7		0-15 7	0-20 7
PVA 28 mPa.s, 99% bevorzugt	15-40 25		0-40 25	0-25 15	0-25 20	0-45 28
PVA 40 mPa.s, 88% bevorzugt	10-20 12		0-20 12	0-20 12	0-20 12	0-20 12
PVA 56 mPa.s, 88% bevorzugt	10-25 15		0-25 15		0-25 15	0-15 10
PVA 72 mPa.s, 98% bevorzugt		15-45 30		0-15 8		
PVA-C, 18 mPa.s, 84% bevorzugt	0-18 15		0-18 15			
PEVA, 16-20 mPa.s, 98% bevorzugt	1-5 3	10-30 15				
PEVA, 12-16 mPa.s, 99% bevorzugt				0-18 9	0-30 10	0-22 8
Gelatine 35-42 mN/m bevorzugt	10-25 17	5-40 30	0-40 17	0-35 25	0-25 16	0-50 23
Gelatine 55 mN/m bevorzugt				0-25 10		
CMC bevorzugt		0,5-3 1				
Alginat bevorzugt			0-8 3			
Glyoxal bevorzugt	0-12 6		0-15 6	0-12 10	0-12 5	0-12 4

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Ausführungsform	7	8	9
PVA 6 mPa.s, 98% bevorzugt	14-30 19		
PVA 10 mPa.s, 98% bevorzugt			
PVA 15 mPa.s, 79% bevorzugt	20-40 29		
PVA 28 mPa.s, 99% bevorzugt	8-20 13		
PVA 40 mPa.s, 88% bevorzugt	14-30 19		
PVA 56 mPa.s, 88% bevorzugt			
PVA 72 mPa.s, 98% bevorzugt			
PVA-C, 18 mPa.s, 84% bevorzugt			
PEVA, 16-20 mPa.s, 98% bevorzugt		15-40 26	0-50 12
PEVA, 12-16 mPa.s, 99% bevorzugt		40-80 66	
Gelatine 35-42 mN/m bevorzugt			
Gelatine 55 mN/m bevorzugt			
CMC bevorzugt			
Alginat bevorzugt			
Glyoxal bevorzugt	0-15 5	0-15 8	0-15 8
Polyvinylbutyral bevorzugt			5-90 70

Die so hergestellten Imprägnierflotten werden auf ein Rohpapier aus Zellstoff mit einem Mahlgrad von 65 bis 90 °SR, bevorzugt 78 - 82 °SR, das mit Alkylenbernsteinsäure massegeleimt wurde, innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine auf einer oder auf  
5 beiden Seiten aufgetragen. Ein bevorzugter Bereich des Auftragsgewichts liegt zwischen 0,3 und 1,5 g/m<sup>2</sup> je Seite, berechnet als Trockensubstanz in der Flotte.

Die Imprägnierung der Papierbahn erfolgt dabei unter Anwendung  
10 eines der allgemein bekannten Auftragsverfahren innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine und anschließender Trocknung der Bahn an Trockenzylindern oder auch kontaktlos, z.B. in Schwebetrocknern.

15 Die Erfindung lässt sich in einem weiten Bereich von Flächengewichten des Rohpapiers ausführen. Bevorzugt sind Papiere oder mit 28 - 350 g/m<sup>2</sup>.

Überraschend wurde festgestellt, dass eine auf die  
20 erfindungsgemäße Weise hergestellte Papierbahn über einen hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle verfügt, gemessen nach allgemein anerkannten und standardisierten Prüfverfahren wie in den Beispielen 1 bis 3, obwohl die Einzelkomponenten Polyvinylalkohol oder Gelatine oder CMC oder Ethylen-  
25 Vinylalkohol-Copolymer oder Alginate oder Galaktomannane oder Stärkederivate nur geringwertige Durchdringungswiderstände gegen Öle und Fette entwickeln.

Überraschend wurde außerdem gefunden, dass die auf die  
30 erfindungsgemäße Weise hergestellten Papiere über eine Nassfestigkeit von 5 bis 20%, bestimmt nach DIN ISO 3781 verfügen, ohne dass Nassverfestiger verwendet werden müssen.

### Ausführungsbeispiele

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung sollen folgende Beispiele dienen, wobei die Beispiele 1 und 2 den Stand der Technik beschreiben und das Beispiel 3 das erfindungsgemäße Verfahren beschreibt. Die Beispiele 4 bis 14 betreffen erfindungsgemäß verwendbare Polymere, Beispiele 15 bis 30 die mit diesen Polymeren imprägnierte Papiere.

Die am fertigen Papier ermittelten maßgeblichen Prüfergebnisse sind aus der Tabelle 2 ersichtlich. Die in den Beispielen beschriebenen Imprägniermedien wurden mit einer Leimpresse auf ungeleimtes Rohpapier (Beispiel 1 und 2 - Stand der Technik) aufgetragen, während im Beispiel 3 die Imprägnierflotte mit einer Leimpresse auf alkenylbernsteinsäureanhydridgeleimtes Rohpapier (erfindungsgemäß) aufgetragen wird.

Alle in den Beispielen 1, 2 und 3 genannten Rohpapiere werden aus Zellstoffen hergestellt, denen ein Mahlgrad von 78 °SR bis 82 °SR verliehen wurde. Die Imprägnierung erfolgt bei einer Geschwindigkeit der Papierbahn von ca. 600 m/min. Der Auftrag erfolgt beidseitig der Papierbahn. Die Trocknung nach der Imprägnierung erfolgt zunächst kontaktlos in einem Infrarottrockner und danach mit Trockenzylindern.

Beispiel 1 gemäß dem Stand der Technik:

Es wird eine Papierbahn hergestellt aus Faserstoffen wie oben beschrieben. Dieser Faserstoffsuspension werden 2 %, bezogen auf das Papier, einer 12%igen Epichlorhydrinharzlösung zugefügt, um dem Papier eine gewollte Nassfestigkeit zu verleihen. Die vorgetrocknete Papierbahn wird mit einem Trockengehalt von 95 bis 99 % in einer Leimpresse mit einer Imprägnierflotte imprägniert, die aus 2 Masseteilen Komplexbildnerlösung, 10 Masseteilen Polyvinylalkohol mit einer Viskosität von 28 mPa.s, bestimmt wie oben beschrieben, und



einem Hydrolysegrad von 99 %, 6,5 Masseteilen CMC mit einer mittleren Viskosität, 6,5 Masseteilen eines Galaktomannans, 65 Masseteilen eines Kartoffelstärkeesters mit filmbildenden Eigenschaften (Perfectamyl 150A - Avebe), 10 Masseteilen einer Glyoxallösung von 40%-iger Konzentration und 25 Masseteilen einer 33%-igen Lösung von Fluorcarbonen (Cartafluor UHC - Clariant AG oder Baysize FCP - Bayer AG) sowie Wasser besteht. Die Imprägnierflotte besitzt einen pH-Wert von 7,0 bis 7,3, eine Viskosität von 27 bis 30 s Auslaufzeit aus dem Fordbecher, Düse 4 mm, bei 20°C und eine Konzentration an Trockensubstanz von 6,4 bis 6,5 %. Das Auftragsgewicht auf das Rohpapier beträgt 0,9 g/m<sup>2</sup> pro Seite, also insgesamt 1,8 g/m<sup>2</sup>. Die Papierbahn wird nach der Imprägnierung erneut getrocknet auf einen Endtrockengehalt von 93 %.

An diesem Papier werden folgende Durchdringungswiderstände gegen Öle und Fette ermittelt (vergleiche auch Tabelle 1):

Fettdichte nach DIN 53116

Stufe V:	keine Durchlässigkeit
Stufe IV:	keine Durchlässigkeit
Stufe III :	keine Durchlässigkeit
Stufe II:	2 Durchschläge
Stufe I:	30 Durchschläge, davon
	10 größer als 1 mm <sup>2</sup>

Bei der Prüfmethode nach DIN 53116 wird mittels einer Schablone auf einer Fläche von 50 cm<sup>2</sup> rot gefärbtes Palmkernfett auf den Prüfling aufgetragen. Die Stufe V gibt die Durchschläge nach 10 min an, die an einem untergelegten weißen Papierblatt ausgezählt werden. Die Stufe IV wird ebenfalls nach einer Prüfdauer von 10 min ermittelt, jedoch wurde das Palmkernfett mit einem Druck von 20 N/cm<sup>2</sup> belastet. Die gleiche Belastung wird bei den Stufen III, II, und I angewendet, jedoch beträgt dann die Prüfdauer 60 min (Stufe III); 24 Stunden (Stufe II) und 36 Stunden (Stufe I).

Fettdichte nach Tappi T454:  $t > 1800$  s.

Bei dieser Prüfmethode Tappi T454 wird ein definiertes Häufchen  
5 eines definierten, trockenen Sandes auf dem Prüfling platziert,  
dieses Häufchen wird dann mit 1,1 ml rot gefärbten Terpentinöl  
beträufelt. Es wird dann die Zeit in Sekunden gemessen und als  
Ergebnis genannt, nach der sich auf einem unter dem Prüfling  
befindlichen weißen Papierblatt der erste rote Durchschlag  
10 zeigt.

Entsprechend Tappi T454 entspricht eine Zeit von 1800 s einem  
hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle.

15 Auf Grund der Verwendung von Epichlorhydrinharzen zur  
Nassverfestigung enthält das Papier die kritischen Substanzen  
Monochlorpropandiol und Dichlorpropanol in rechtlich zulässiger  
Menge. Außerdem enthält es organisch gebundenes Fluor, das im  
Verdacht steht, erbgutschädigend zu wirken.

20

Beispiel 2 gemäß dem Stand der Technik:

Es wird eine Papierbahn hergestellt aus Faserstoffen wie in  
Beispiel 1 beschrieben. Dieser Faserstoffsuspension werden  
25 ebenfalls wie in Beispiel 1 0,5 bis 2 % bezogen auf das Papier  
einer 12%igen Epichlorhydrinharzlösung zugefügt, um dem Papier  
eine gewollte Nassfestigkeit zu verleihen.

Die vorgetrocknete Papierbahn wird nun mit einem Trockengehalt  
30 von 95 bis 99% in einer Leimpresse mit einer Imprägnierflotte  
imprägniert, die aus 12 Masseteilen Polyvinylalkohol mit einer  
Viskosität von 28 mPa.s, bestimmt wie oben, und einem  
Hydrolysegrad von 99 %, 7 Masseteilen CMC mit einer mittleren  
Viskosität, 7 Masseteilen eines Galaktomannans, 70 Masseteilen  
35 eines Kartoffelstärkeesters mit filmbildenden Eigenschaften und  
10 Masseteilen einer 40 %-igen Glyoxallösung sowie Wasser

besteht.

Die Imprägnierflotte enthält keine Fluorcarbonverbindungen. Sie besitzt einen pH-Wert von 6,2 - 6,8, eine Viskosität von 24 bis 27 s Auslaufzeit aus dem Fordbecher, Düse 4 mm, und einer Konzentration an Trockensubstanz von 6,1 bis 6,3 %. Das Auftragsgewicht auf das Rohpapier beträgt 0,6 g/m<sup>2</sup> pro Seite, also 1,2 g/m<sup>2</sup> insgesamt. Die Papierbahn wird nach der Imprägnierung erneut getrocknet auf einen Endtrockengehalt von 93 %.

Am nach Beispiel 2 imprägnierten, fertigen Papier werden folgende Durchdringungswiderstände gegen Fette und Öle ermittelt (vergleiche auch Tabelle 1):

15

Fettdichte nach DIN 53116

Stufe V: keine Durchlässigkeit

Stufe IV: 65 Durchschläge, davon 16 größer als 1 mm<sup>2</sup>

20

Stufe III,II,I : großflächige Durchschläge

Fettdichte nach Tappi T454: t = 20 sec.

Aufgrund der Verwendung von Epichlorhydrinharzen zur Nassverfestigung enthält das Papier Monochlorpropandiol und Dichlorpropanol in rechtlich zugelassener Menge. Es besitzt jedoch nur geringen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle.

Beispiel 3 - erfindungsgemäß

30

Es wird eine Papierbahn hergestellt aus Faserstoffen wie in Beispiel 1 beschrieben. Der Faserstoffsuspension wird kein Epichlorhydrinharz zugefügt, jedoch werden der Faserstoffsuspension 0,1 % Alkenylbernsteinsäureanhydrid (Baysize 18 - Bayer) und 0,9 % kationische Kartoffelstärke (HI-CAT 145 -

35

Roquette Frères), bezogen auf Papier zugesetzt.

Die vorgetrocknete Papierbahn wird nun mit einem Trockengehalt von 96 bis 99 % in der Leimpresse mit einer Imprägnierflotte imprägniert, die sich zusammensetzt aus 7 Masseteilen eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 15 mPa.s, bestimmt wie oben, und einem Hydrolysegrad von 79 %, 25 Masseteilen eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 28 mPa.s und einem Hydrolysegrad von 99 %, 12 Masseteilen eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 40 mPa.s und einem Hydrolysegrad von 88 %, 15 Masseteilen eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 56 mPa.s und einem Hydrolysegrad von 88 %, 15 Masseteilen eines carboxylgruppenhaltigen Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 18 mPa.s und einem Hydrolysegrad von 84 %, 17 Masseteilen einer Gelatine mit einer Oberflächenspannung von 38 mN/m, gemessen wie oben beschrieben, 3 Masseteilen eines Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers mit einer Viskosität von 18 mPa.s und einem Hydrolysegrad von 98 % (gemäß Bsp. 10 oder 11) und 15 Masseteilen einer 40%-igen Lösung von Glyoxal zur Vernetzung der Komponenten sowie Wasser. Die Imprägnierflotte besitzt einen pH-Wert von 6,4 bis 6,9, eine Viskosität von 30 bis 32 s Auslaufzeit aus dem Fordbecher, Düse 4 mm, und eine Konzentration von 7,2 bis 7,4 %. Der Trockenauftrag betrug 1,2 g/m<sup>2</sup> je Seite.

Die Papierbahn wird nach der Imprägnierung erneut getrocknet auf einen Endtrockengehalt von 93 %. An dem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Papier werden folgende Durchdringungswiderstände gegen Fette und Öle ermittelt (vergleiche auch Tabelle 2):

Fettdichte nach DIN 53116

Stufe V: keine Durchlässigkeit

Stufe IV: keine Durchlässigkeit

Stufe III : keine Durchlässigkeit

Stufe II: 3 Durchschläge

Stufe I: 28 Durchschläge

Fettdichte nach Tappi T454:  $t > 1800 \text{ s}$ .

Nassfestigkeit: 5 %.

5 Tabelle 2: Rezepturen und Prüfergebnisse der Beispiele

	Beisp.1	Beisp.2	Beisp.3
	SdT	SdT	Erfindung
Epichlorhydrinharz 12%	2	2	0
Leimung	keine	keine	ASA
Flächengewicht g/m <sup>2</sup>	40	40	40
Rezeptur der Imprägnierflotte			
PVA 15 mPa.s, 79%			7
PVA 28 mPa.s, 99%	10	12	25
PVA 40 mPa.s, 88%			12
PVA 56 mPa.s, 88%			15
PVA-C, 18 mPa.s, 84%			15
PEVA, 16-20 mPa.s, 98%			3
Gelatine 38 mN/m			17
CMC	6,5	7	
Kartoffelstärkeester	65	70	
Galactomannan	6,5	7	
Glyoxal	4	4	6
Fluorcarbon	8		
Auftragsgewicht (g/m <sup>2</sup> je Seite)	0,9	0,6	1,2
Prüfergebnisse			
Fettdichte nach DIN 53116			
Stufe V	0	0	0
Stufe IV	0	65/16	0
Stufe III	0	GD	0
Stufe II	2	GD	3
Stufe I	30/10	GD	28
Fettdichte nach TAPPI T454	> 1800 s	20 s	> 1800 s
Naßfestigkeit DIN ISO 3781	22%	23%	5%

GD bedeutet großflächige Durchschläge, bei zahlreichen Durchschlägen ist hinter dem Schrägstrich die Zahl der Durchschläge größer als 1 mm<sup>2</sup> angegeben.

5 Die Rezepturen und Prüfergebnisse der Ausführungsbeispiele 1 bis 3 sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Rezepturen der Flotte sind Masseprozent der Trockensubstanz. Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass mit dem erfindungsgemäßen Beispiel 3 die gleichen hohen Durchdringungswiderstände  
10 erreicht werden wie im dem Stand der Technik entsprechenden Beispiel 1, ohne Fluorcarbonverbindungen zu verwenden.

Das nach dem erfindungsgemäßen Beispiel 3 hergestellte Papier besitzt einen hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und  
15 Öle, ist frei von organisch gebundenem Halogen einschließlich Epichlorhydrinharz und Fluorcarbonverbindungen, ist frei von Schwermetallen, ist recycelbar, ist bedruckbar mit Druckfarben sowohl auf Wasser- wie auf Lösungsmittelbasis und ist innerhalb der Papiermaschine im Rahmen des Herstellungsprozesses  
20 entstanden.

Beispiele zur Herstellung von acetalisierten Polyvinylalkoholen und deren Verwendung zur Herstellung von erfindungsgemäßen Papieren

25

Beispiel 4:

720 g Polyvinylalkohol Mowiol® 28-99 werden in 6480 ml Wasser gelöst. Nach Eintrag von 29,01 g n-Butyraldehyd wird mit 20%iger Salzsäure der pH-Wert auf ca. 1 eingestellt. Die Lösung  
30 wird 2 Stunden bei dem eingestellten pH-Wert nachgerührt. Anschließend wird die Lösung mit 10%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 6-8 eingestellt und 1 Stunde nachgerührt. Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 beträgt bei einer 4 Gew.-%igen Lösung in Wasser 23 mPas und bei einer 8 Gew.-%igen  
35 Lösung in Wasser 302 mPa s. Das Produkt hat keinen Trübungs- und keinen Fällungspunkt. Der mittels DSC Messung ermittelte

Glaspunkt (T<sub>g</sub>) beträgt 78°C.

Beispiel 5:

1080 g Polyvinylalkohol Mowiol® 15-99 werden in 6120 ml Wasser gelöst. Nach Eintrag von 60,8 g n-Butyraldehyd wird mit 20%iger Salzsäure der pH-Wert auf ca. 2 eingestellt. Die Lösung wird 2 Stunden bei dem eingestellten pH-Wert nachgerührt. Anschließend wird die Lösung mit 10%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 6-6,5 eingestellt und 1 Stunde nachgerührt. Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 beträgt bei einer 4 Gew.-%igen Lösung in Wasser 15 mPas und bei einer 8 Gew.-%igen Lösung in Wasser 138 mPa s. Die Lösungen sind bei Raumtemperatur schon trüb. Heizt man sie auf, fallen sie bei ca. 76°C aus. Der mittels DSC Messung ermittelte Glaspunkt (T<sub>g</sub>) beträgt 83°C.

Beispiel 6:

1440 g Polyvinylalkohol Mowiol® 4-98 werden in 5760 ml Wasser gelöst. Nach Eintrag von 172,02 g n-Butyraldehyd wird mit 20%iger Salzsäure der pH-Wert auf ca. 1 eingestellt. Die Lösung wird 2 Stunden bei dem eingestellten pH-Wert nachgerührt. Anschließend wird die Lösung mit 10%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 6-8 eingestellt und 1 Stunde nachgerührt. Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 beträgt bei einer 4 Gew.-%igen Lösung in Wasser 5 mPas und bei einer 8 Gew.-%igen Lösung in Wasser 21 mPa s. Die Lösungen sind bei Raumtemperatur schon trüb. Heizt man sie auf, fallen sie bei ca. 30°C aus. Der mittels DSC Messung ermittelte Glaspunkt (T<sub>g</sub>) beträgt 79°C.

Beispiel 7:

1440 g Polyvinylalkohol Mowiol® 5-88 werden in 5760 ml Wasser gelöst. Nach Eintrag von 92,52 g n-Butyraldehyd wird mit 20%iger Salzsäure der pH-Wert auf ca. 1 eingestellt. Die Lösung wird 2 Stunden bei dem eingestellten pH-Wert nachgerührt. Anschließend wird die Lösung mit 10%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 6-8 eingestellt und 1 Stunde nachgerührt. Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 beträgt bei einer 4

Gew.-%igen Lösung in Wasser 5 mPas und bei einer 8 Gew.-%igen Lösung in Wasser 23 mPa s. Die Lösungen werden bei ca. 30°C trüb. Heizt man sie weiter auf, fallen sie bei ca. 35°C aus. Der mittels DSC Messung ermittelte Glaspunkt (T<sub>g</sub>) beträgt 72°C.

5 Beispiel 8:

1080 g Polyvinylalkohol Mowiol® 15-99 werden in 6120 ml Wasser gelöst. Nach Eintrag von 60,8 g n-Butyraldehyd wird mit 20%iger Salzsäure der pH-Wert auf ca. 1 eingestellt. Die Lösung wird 2 Stunden bei dem eingestellten pH-Wert nachgerührt. Anschließend  
10 wird die Lösung mit 10%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 6-8 eingestellt und 1 Stunde nachgerührt. Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 beträgt bei einer 4 Gew.-%igen Lösung in Wasser 14 mPas und bei einer 8 Gew.-%igen Lösung in Wasser 124 mPa s. Die Lösungen sind bei Raumtemperatur schon trüb.  
15 Heizt man sie auf, fallen sie bei ca. 70°C aus. Der mittels DSC Messung ermittelte Glaspunkt (T<sub>g</sub>) beträgt 81°C.

Beispiel 9:

1080 g Polyvinylalkohol Mowiol® 26-88 werden in 6120 ml Wasser gelöst. Nach Eintrag von 69,4 g n-Butyraldehyd wird mit 20%iger  
20 Salzsäure der pH-Wert auf ca. 1 eingestellt. Die Lösung wird 2 Stunden bei dem eingestellten pH-Wert nachgerührt. Anschließend wird die Lösung mit 10%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 6-8 eingestellt und 1 Stunde nachgerührt. Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 beträgt bei einer 4 Gew.-%igen Lösung  
25 in Wasser 23 mPas und bei einer 8 Gew.-%igen Lösung in Wasser 328 mPa s. Die Lösungen sind bei Raumtemperatur schon trüb. Heizt man sie auf, fallen sie bei ca. 33°C aus. Der mittels DSC Messung ermittelte Glaspunkt (T<sub>g</sub>) beträgt 78°C.

Beispiel 10:

30 1062,5 g Polyvinylalkohol Exceval RS-2117 werden in 7437,5 ml Wasser gelöst. Nach Eintrag von 41,57 g n-Butyraldehyd wird mit 20%iger Salzsäure der pH-Wert auf ca. 1 eingestellt. Die Lösung wird 2 Stunden bei dem eingestellten pH-Wert nachgerührt.



Anschließend wird die Lösung mit 10%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 6-8 eingestellt und 1 Stunde nachgerührt. Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 beträgt bei einer 4 Gew.-%igen Lösung in Wasser 19 mPas und bei einer 8 Gew.-%igen Lösung in Wasser 261 mPa s. Die Lösungen werden bei ca. 41°C trüb. Heizt man sie weiter auf, fallen sie bei ca. 48°C aus. Der mittels DSC Messung ermittelte Glaspunkt (Tg) beträgt 77°C.

#### Beispiel 11:

900 g Polyvinylalkohol Exceval HR-3010 werden in 6300 ml Wasser gelöst. Nach Eintrag von 43,34 g n-Butyraldehyd wird mit 20%iger Salzsäure der pH-Wert auf ca. 1 eingestellt. Die Lösung wird 2 Stunden bei dem eingestellten pH-Wert nachgerührt. Anschließend wird die Lösung mit 10%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 6-8 eingestellt und 1 Stunde nachgerührt. Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 beträgt bei einer 4 Gew.-%igen Lösung in Wasser 12,6 mPas und bei einer 8 Gew.-%igen Lösung in Wasser 130,4 mPa s. Die Lösungen sind bei Raumtemperatur schon trüb. Heizt man sie auf, fallen sie bei ca. 30°C aus. Der mittels DSC Messung ermittelte Glaspunkt (Tg) beträgt 55°C.

#### Beispiel 12:

720 g Polyvinylalkohol K-Polymer KL-318 werden in ml Wasser gelöst. Nach Eintrag von 28,71 g n-Butyraldehyd wird mit 20%iger Salzsäure der pH-Wert auf ca. 1 eingestellt. Die Lösung wird 2 Stunden bei dem eingestellten pH-Wert nachgerührt. Anschließend wird die Lösung mit 10%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 6-8 eingestellt und 1 Stunde nachgerührt. Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 beträgt bei einer 4 Gew.-%igen Lösung in Wasser 22 mPas und bei einer 8 Gew.-%igen Lösung in Wasser 282 mPa s. Die Lösungen werden bei ca. 73°C trüb. Heizt man sie weiter auf, fallen sie nicht aus. Der mittels DSC Messung ermittelte Glaspunkt (Tg) beträgt 78°C.

## Beispiel 13:

900 g Polyvinylalkohol R-Polymer R-1130 werden in 6300 ml Wasser gelöst. Nach Eintrag von 21,67 g n-Butyraldehyd wird mit 20%iger Salzsäure der pH-Wert auf ca. 1 eingestellt. Die Lösung wird 2 Stunden bei dem eingestellten pH-Wert nachgerührt. Anschließend wird die Lösung mit 10%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 6-8 eingestellt und 1 Stunde nachgerührt. Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 beträgt bei einer 4 Gew.-%igen Lösung in Wasser 20 mPas und bei einer 8 Gew.-%igen Lösung in Wasser 261 mPa s. Die Lösungen werden bei ca. 24°C trüb. Heizt man sie weiter auf, fallen sie bei ca. 53°C aus. Der mittels DSC Messung ermittelte Glaspunkt (Tg) beträgt 80°C.

## Beispiel 14:

1080 g Polyvinylalkohol C-Polymer C-506 werden in 6120 ml Wasser gelöst. Nach Eintrag von 37,71 g n-Butyraldehyd wird mit 20%iger Salzsäure der pH-Wert auf ca. 1 eingestellt. Die Lösung wird 2 Stunden bei dem eingestellten pH-Wert nachgerührt. Anschließend wird die Lösung mit 10%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 6-8 eingestellt und 1 Stunde nachgerührt. Die Viskosität nach Höppler gemäß DIN 53015 beträgt bei einer 4 Gew.-%igen Lösung in Wasser 4 mPas und bei einer 8 Gew.-%igen Lösung in Wasser 13 mPa s. Die Lösungen werden bei ca. 38°C trüb. Heizt man sie weiter auf, fallen sie bei ca. 44°C aus. Der mittels DSC Messung ermittelte Glaspunkt (Tg) beträgt 63°C.

In Tabelle 3 sind Beispiele von Rezepturen mit den Polymeren gemäß den Beispielen 4 bis 14 zur Beschichtung von Papieren aufgeführt.

Tabelle 4 zeigt die Durchdringungswiderstände dieser Papiere.

Tabelle 3

Beispiel	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
PVA 56 mPa.s, 98% Bevorzugt	0-95 22				0-95 22				0-95 22				0-95 22			
Glyoxal Bevorzugt	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8	0-15 8
Polyvinylbutyral gemäß Bsp. 4 bis 9 Bevorzugt	5-90 70	5-90 70	5-90 70	5-90 70												
Polyvinylbutyral gemäß Bsp. 12 Bevorzugt					5-90 70	5-90 70	5-90 70	5-90 70								
Polyvinylbutyral gemäß Bsp. 14 Bevorzugt									5-90 70	5-90 70	5-90 70	5-90 70				
Polyvinylbutyral gemäß Bsp. 13 Bevorzugt													5-90 70	5-90 70	5-90 70	5-90 70
PVA-C Bevorzugt		0-95 22				0-95 22				0-95 22				0-95 22		
PVA-K Bevorzugt			0-95 22				0-95 22				0-95 22				0-95 22	
PVA-R Bevorzugt				0-95 22				0-95 22				0-95 22				0-95 22

Tabelle 4

Beispiel	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Auftragsgewicht (g/m <sup>2</sup> je Seite)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Fettdichte nach DIN 53116																
Stufe V	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Stufe IV	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Stufe III	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Stufe II	2	3	0	2	10/2	10	2	4	2	3	9	2	6	4/2	0	0
Stufe I	20/5	10	14	20/10	26	16	12	15/10	10	14	20/10	28/8	20/10	30/16	10	8
Fettdichte nach Tappi T 454 [s]	1680	>1800	>1800	>1800	>1800	>1800	>1800	>1800	>1800	>1800	>1800	>1800	>1800	1500	>1800	>1800
Naßfestigkeit DIN ISO 3781 [%]	15	15	17	13	15	16	18	20	24	16	15	18	16	15	15	15

5

10     **Papiere mit hohem Durchdringungswiderstand gegen Fette und  
Öle und Verfahren zu deren Herstellung**

**Patentansprüche**

- 15     1.     Imprägniertes Papier mit einem hohen Durchdringungs-  
widerstand gegen Fette und Öle, dadurch gekennzeichnet,  
dass es aus hochausgemahlenen Zellstoffen mit einem  
Mahlgrad von 15°SR bis 90°SR hergestellt, mit  
Alkenylbernsteinsäureanhydrid und/oder Alkyl-Keten-  
20     Dimeren (AKD) und/oder Harzleimen massegeleimt und mit  
einer Imprägnierflotte behandelt ist, die ein  
Bindemittelsystem aus 80 bis 100 Masseteilen  
wasserlöslichen Bindemitteln und 20 bis 0 Masseteilen  
wasserunlöslicher Polymere in Dispersion enthält.
- 25     2.     Papier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es  
0,05 bis 0,3 Masseprozent Alkenylbernsteinsäureanhydrid  
zur Masseleimung enthält.
- 30     3.     Papier nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
dass die Polymere in Dispersion aus der Gruppe  
ausgewählt sind, die Polyacrylnitrile, Polyacrylate,  
Polyvinylacetate und Polystyrol-Polyacrylat-Copolymeri-  
sate umfasst.
- 35     4.     Papier nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,

dass die wasserlöslichen Bindemittel aus der Gruppe ausgewählt sind, die Polyvinylalkohole, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere, acetalisierte Ethylen-Vinylalkohol-Copolymerisate, acetalisierte Polyvinylalkohole, Polyvinylbutyrale, Silanolgruppen-haltige, kationisch modifizierte Polyvinylalkohole, acetalisierte Silanolgruppen-haltige, acetalisierte kationisch modifizierte Polyvinylalkohole, carboxylgruppenhaltige Polyvinylalkohole, Gelatine, Galaktomannane, Alginate, Carboxymethylcellulose und Stärken einschließlich Mischungen daraus umfasst.

5. Papier nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserlöslichen Bindemittel Polyvinylalkohol und Gelatine umfassen.

6. Papier nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gelatine eine Oberflächenspannung von weniger als 42 mN/m, gemessen als 0,1-prozentige Lösung bei 24 °C, hat.

7. Papier nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserlöslichen Bindemittel außerdem mindestens einen carboxylgruppenhaltigen Polyvinylalkohol und/oder mindestens eine Verbindung der Gruppe Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, acetalisiertes Ethylen-Vinylalkohol-Copolymerisat, acetalisierter Polyvinylalkohol, Silanolgruppen-haltige, kationisch modifizierte Polyvinylalkohole, acetalisierte Silanolgruppen-haltige, acetalisierte carboxylgruppenhaltige Polyvinylalkohole, acetalisierte kationisch modifizierte Polyvinylalkohole und/oder Polyvinylbutyral umfassen.

8. Papier nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyvinylalkohol ein Gemisch

aus mindestens zwei Typen ist, von denen mindestens einer eine Viskosität größer und mindestens einer eine Viskosität kleiner als 35 mPa.s aufweist.

- 5        9.    Papier nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Imprägnierflotte ein Vernetzungsmittel enthält.
- 10       10.   Papier nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel Glyoxal ist.
- 15       11.   Papier nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Auftragsgewicht der Imprägnierflotte, als Trockensubstanz berechnet, 0,3 bis 1,5 g/m<sup>2</sup> je Seite beträgt.
- 20       12.   Verfahren zur Herstellung eines Papiers, umfassend die Schritte  
- Herstellung eines Rohpapiers aus Zellstoff, Holzstoff oder recycliertem Altpapier mit einem Mahlgrad von 15 SR bis 90 SR unter Masseleimung mit Alkenylbernsteinsäureanhydrid und/oder Alkyl-Keten-Dimeren (AKD) und/oder Harzleimen und  
- Imprägnierung dieses Papiers mit einer Imprägnierflotte, die ein Bindemittelsystem aus 80 bis 100 Masseteilen wasserlöslichen Bindemitteln und 20 bis 0 Masseteilen wasserunlöslicher Polymere in Dispersion enthält.
- 25       13.   Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere in Dispersion aus der Gruppe ausgewählt sind, die Polyacrylnitrile, Polyacrylate, Polyvinylacetate und Polystyrol-Polyacrylat-Copolymerisate umfasst.
- 30       13.   Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere in Dispersion aus der Gruppe ausgewählt sind, die Polyacrylnitrile, Polyacrylate, Polyvinylacetate und Polystyrol-Polyacrylat-Copolymerisate umfasst.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dass die wasserlöslichen Bindemittel aus der Gruppe ausgewählt sind, die Polyvinylalkohole, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere, Polyvinylbutyrale, Gelatine, Galaktomannane, Alginat, Carboxymethylcellulose und Stärken einschließlich Mischungen daraus umfasst.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Imprägnierung in einer Leimpresse, Filmpresse oder einer sonstigen der allgemein bekannten Auftragsvorrichtung erfolgt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das geleimte Rohpapier vor der Imprägnierung auf einen Trockengehalt von 95 bis 99 % getrocknet wird.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE2005/000577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 D21H21/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 545 043 A (FELIX SCHOELLER JR. PAPIERFABRIK GMBH & CO. KG) 9 June 1993 (1993-06-09) claims 1-12; examples 1-3 -----	1,2,4,5, 12,14-16
X	EP 0 697 622 A (FELIX SCHOELLER JR. FOTO- UND SPEZIALPAPIERE GMBH & CO. KG) 21 February 1996 (1996-02-21) claims 1-13; examples 1-3 -----	1,2,4, 12,14-16
A	DE 43 23 560 A1 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC., ALLENTOWN, PA., US; UNIVERSITY OF PI) 20 January 1994 (1994-01-20) the whole document ----- -/--	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 August 2005

Date of mailing of the international search report

19/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Karlsson, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE2005/000577

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No. *
A	US 2003/198885 A1 (TAMAGAWA SHIGEHISA ET AL) 23 October 2003 (2003-10-23) the whole document -----	1-16
A	US 5 866 618 A (NGUYEN ET AL) 2 February 1999 (1999-02-02) the whole document -----	1-16
A	WO 01/21881 A (RADEMAE LTD; IOELOVICH, MICHAEL; FIGOVSKY, OLEG) 29 March 2001 (2001-03-29) the whole document -----	1-16
A	US 4 837 087 A (FLOYD ET AL) 6 June 1989 (1989-06-06) the whole document -----	1-16
A	US 4 548 676 A (JOHNSTONE ET AL) 22 October 1985 (1985-10-22) the whole document -----	1-16

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2005/000577

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0545043	A	09-06-1993	DE 4139251 A1 AT 126849 T DE 59203377 D1 EP 0545043 A1 JP 3363187 B2 JP 6067342 A	03-06-1993 15-09-1995 28-09-1995 09-06-1993 08-01-2003 11-03-1994
EP 0697622	A	21-02-1996	DE 4428940 A1 DE 59502396 D1 EP 0697622 A1 JP 3636782 B2 JP 8248563 A	22-02-1996 09-07-1998 21-02-1996 06-04-2005 27-09-1996
DE 4323560	A1	20-01-1994	CA 2100117 A1 GB 2268758 A , B JP 3010592 B2 JP 6200497 A US 5397436 A	16-01-1994 19-01-1994 21-02-2000 19-07-1994 14-03-1995
US 2003198885	A1	23-10-2003	JP 2003076053 A JP 2004003078 A	14-03-2003 08-01-2004
US 5866618	A	02-02-1999	US 5779858 A US 5536363 A AT 220139 T AU 705483 B2 AU 2436897 A CA 2250134 A1 DE 69713770 D1 DE 69713770 T2 DK 900299 T3 EP 0900299 A1 ES 2175399 T3 JP 2000511596 T NO 985359 A NZ 331974 A WO 9744519 A1 US 5723021 A US 5952394 A ZA 9702873 A AT 210215 T AU 691427 B2 AU 5369896 A CA 2214019 A1 DE 69617664 D1 DE 69617664 T2 EP 0820544 A1 ES 2168123 T3 JP 11503497 T NO 974624 A WO 9632530 A1	14-07-1998 16-07-1996 15-07-2002 20-05-1999 09-12-1997 27-11-1997 08-08-2002 21-11-2002 28-10-2002 10-03-1999 16-11-2002 05-09-2000 20-11-1998 28-10-1999 27-11-1997 03-03-1998 14-09-1999 31-10-1997 15-12-2001 14-05-1998 30-10-1996 17-10-1996 17-01-2002 08-05-2002 28-01-1998 01-06-2002 26-03-1999 13-10-1997 17-10-1996
WO 0121881	A	29-03-2001	US 6294265 B1 AU 5424300 A WO 0121881 A2	25-09-2001 24-04-2001 29-03-2001
US 4837087	A	06-06-1989	US 4695606 A AT 97433 T	22-09-1987 15-12-1993

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2005/000577

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4837087	A	BR 8704835 A	17-05-1988
		CA 1296440 C	25-02-1992
		DE 3788179 D1	23-12-1993
		DE 3788179 T2	17-03-1994
		DK 490987 A	23-03-1988
		EP 0261878 A2	30-03-1988
		FI 874101 A ,B,	23-03-1988
		JP 63120197 A	24-05-1988
		NO 873889 A ,B,	23-03-1988
		PT 85758 A ,B	01-10-1987
US 4548676	A 22-10-1985	US 4372814 A	08-02-1983
		US 4853085 A	01-08-1989
		AT 902882 A	15-10-1992
		AU 547763 B2	31-10-1985
		AU 8529782 A	07-12-1982
		BE 895576 A1	02-05-1983
		CA 1175611 A1	09-10-1984
		CH 661006 A5	30-06-1987
		DE 3245988 T0	06-10-1983
		DK 544482 A ,B,	08-12-1982
		EP 0078838 A1	18-05-1983
		FI 830080 A ,B,	10-01-1983
		FR 2505908 A1	19-11-1982
		GB 2102038 A ,B	26-01-1983
		IE 52660 B1	06-01-1988
		IT 1234413 B	18-05-1992
		JP 58500902 T	02-06-1983
		MX 162289 A	22-04-1991
		NL 8220198 A	05-04-1983
		SE 453376 B	01-02-1988
		SE 8206986 A	07-12-1982
		WO 8204014 A1	25-11-1982
		US 4470877 A	11-09-1984
		ZA 8203313 A	25-05-1983
		CA 1212506 A1	14-10-1986
		FR 2536012 A1	18-05-1984
		GB 2130265 A ,B	31-05-1984
		JP 59100799 A	11-06-1984
		MX 167220 B	09-03-1993
		NL 8303918 A ,B,	01-06-1984
		NZ 206000 A	29-05-1987

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2005/000577

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 D21H21/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 545 043 A (FELIX SCHOELLER JR. PAPIERFABRIK GMBH & CO. KG) 9. Juni 1993 (1993-06-09) Ansprüche 1-12; Beispiele 1-3	1,2,4,5, 12,14-16
X	EP 0 697 622 A (FELIX SCHOELLER JR. FOTO- UND SPEZIALPAPIERE GMBH & CO. KG) 21. Februar 1996 (1996-02-21) Ansprüche 1-13; Beispiele 1-3	1,2,4, 12,14-16
A	DE 43 23 560 A1 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC., ALLENTOWN, PA., US; UNIVERSITY OF PI) 20. Januar 1994 (1994-01-20) das ganze Dokument	1-16
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. August 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/08/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Karlsson, L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2005/000577

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2003/198885 A1 (TAMAGAWA SHIGEHISA ET AL) 23. Oktober 2003 (2003-10-23) das ganze Dokument	1-16
A	US 5 866 618 A (NGUYEN ET AL) 2. Februar 1999 (1999-02-02) das ganze Dokument	1-16
A	WO 01/21881 A (RADEMA TE LTD; IOELOVICH, MICHAEL; FIGOVSKY, OLEG) 29. März 2001 (2001-03-29) das ganze Dokument	1-16
A	US 4 837 087 A (FLOYD ET AL) 6. Juni 1989 (1989-06-06) das ganze Dokument	1-16
A	US 4 548 676 A (JOHNSTONE ET AL) 22. Oktober 1985 (1985-10-22) das ganze Dokument	1-16

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2005/00 0577

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0545043	A	09-06-1993	DE	4139251 A1	03-06-1993
			AT	126849 T	15-09-1995
			DE	59203377 D1	28-09-1995
			EP	0545043 A1	09-06-1993
			JP	3363187 B2	08-01-2003
			JP	6067342 A	11-03-1994
EP 0697622	A	21-02-1996	DE	4428940 A1	22-02-1996
			DE	59502396 D1	09-07-1998
			EP	0697622 A1	21-02-1996
			JP	3636782 B2	06-04-2005
			JP	8248563 A	27-09-1996
DE 4323560	A1	20-01-1994	CA	2100117 A1	16-01-1994
			GB	2268758 A ,B	19-01-1994
			JP	3010592 B2	21-02-2000
			JP	6200497 A	19-07-1994
			US	5397436 A	14-03-1995
US 2003198885	A1	23-10-2003	JP	2003076053 A	14-03-2003
			JP	2004003078 A	08-01-2004
US 5866618	A	02-02-1999	US	5779858 A	14-07-1998
			US	5536363 A	16-07-1996
			AT	220139 T	15-07-2002
			AU	705483 B2	20-05-1999
			AU	2436897 A	09-12-1997
			CA	2250134 A1	27-11-1997
			DE	69713770 D1	08-08-2002
			DE	69713770 T2	21-11-2002
			DK	900299 T3	28-10-2002
			EP	0900299 A1	10-03-1999
			ES	2175399 T3	16-11-2002
			JP	2000511596 T	05-09-2000
			NO	985359 A	20-11-1998
			NZ	331974 A	28-10-1999
			WO	9744519 A1	27-11-1997
			US	5723021 A	03-03-1998
			US	5952394 A	14-09-1999
			ZA	9702873 A	31-10-1997
			AT	210215 T	15-12-2001
			AU	691427 B2	14-05-1998
			AU	5369896 A	30-10-1996
			CA	2214019 A1	17-10-1996
			DE	69617664 D1	17-01-2002
			DE	69617664 T2	08-05-2002
			EP	0820544 A1	28-01-1998
			ES	2168123 T3	01-06-2002
			JP	11503497 T	26-03-1999
			NO	974624 A	13-10-1997
			WO	9632530 A1	17-10-1996
WO 0121881	A	29-03-2001	US	6294265 B1	25-09-2001
			AU	5424300 A	24-04-2001
			WO	0121881 A2	29-03-2001
US 4837087	A	06-06-1989	US	4695606 A	22-09-1987
			AT	97433 T	15-12-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2005/000577

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4837087	A	BR 8704835 A	17-05-1988
		CA 1296440 C	25-02-1992
		DE 3788179 D1	23-12-1993
		DE 3788179 T2	17-03-1994
		DK 490987 A	23-03-1988
		EP 0261878 A2	30-03-1988
		FI 874101 A ,B,	23-03-1988
		JP 63120197 A	24-05-1988
		NO 873889 A ,B,	23-03-1988
		PT 85758 A ,B	01-10-1987
US 4548676	A 22-10-1985	US 4372814 A	08-02-1983
		US 4853085 A	01-08-1989
		AT 902882 A	15-10-1992
		AU 547763 B2	31-10-1985
		AU 8529782 A	07-12-1982
		BE 895576 A1	02-05-1983
		CA 1175611 A1	09-10-1984
		CH 661006 A5	30-06-1987
		DE 3245988 T0	06-10-1983
		DK 544482 A ,B,	08-12-1982
		EP 0078838 A1	18-05-1983
		FI 830080 A ,B,	10-01-1983
		FR 2505908 A1	19-11-1982
		GB 2102038 A ,B	26-01-1983
		IE 52660 B1	06-01-1988
		IT 1234413 B	18-05-1992
		JP 58500902 T	02-06-1983
		MX 162289 A	22-04-1991
		NL 8220198 A	05-04-1983
		SE 453376 B	01-02-1988
		SE 8206986 A	07-12-1982
		WO 8204014 A1	25-11-1982
		US 4470877 A	11-09-1984
		ZA 8203313 A	25-05-1983
		CA 1212506 A1	14-10-1986
		FR 2536012 A1	18-05-1984
		GB 2130265 A ,B	31-05-1984
		JP 59100799 A	11-06-1984
		MX 167220 B	09-03-1993
		NL 8303918 A ,B,	01-06-1984
		NZ 206000 A	29-05-1987